Untersuchungen

über einen

synthetischen

Sulfinazofarbstoff.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

Universität Basel

VON

MAX JALON

aus BASEL.

BASEL
Buchdruckerei Brin & Cie.
1908.

Untersuchungen

über einen

synthetischen

Sulfinazofarbstoff.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

Universität Basel

VON

MAX JALON

aus BASEL.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
Buchdruckerei Brin & Cie.
1908.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *Fr. Fichter* und Prof. Dr. *R. Nietzki.*

Basel, den 17. Dezember 1908.

Prof. Dr. F. Zschokke,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet

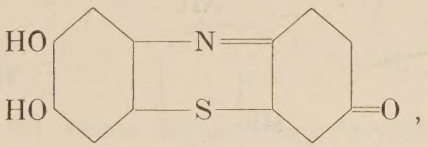
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0096

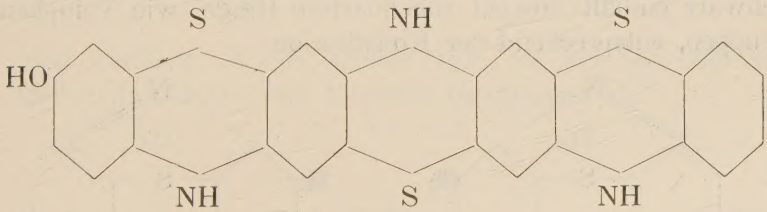
THEORETISCHER TEIL.

A.

Das erste Patent zur Darstellung eines Schwefelfarbstoffs meldete *Vidal*[1]) im Jahre 1893 an. Das Noir Vidal entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch von p-Amidophenol und Hydrochinon bei hoher Temperatur. *Vidal* stellte sich den Vorgang der Reaction so vor, dass er zunächst die Bildung von Thionol annahm,



welches dann bei hoher Temperatur in einen Körper von folgender Formel übergehen sollte:



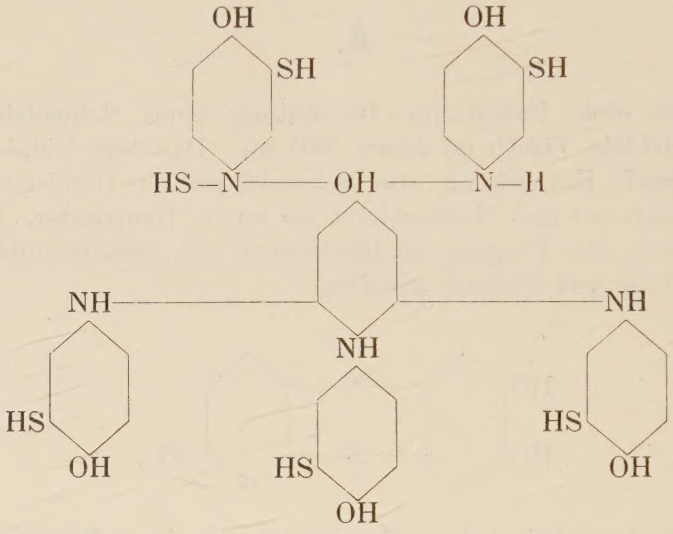
Sehen wir von der komplizierten Structur ab, so liegt dieser Formel doch eine richtige Idee zu Grunde, nämlich die, dass der Farbstoff ein Thiazinderivat ist, eine Auffassung, die volle Beachtung verdient, da man heute zu ähnlichen Anschauungen gelangte.

[1]) D. R. P. 84632

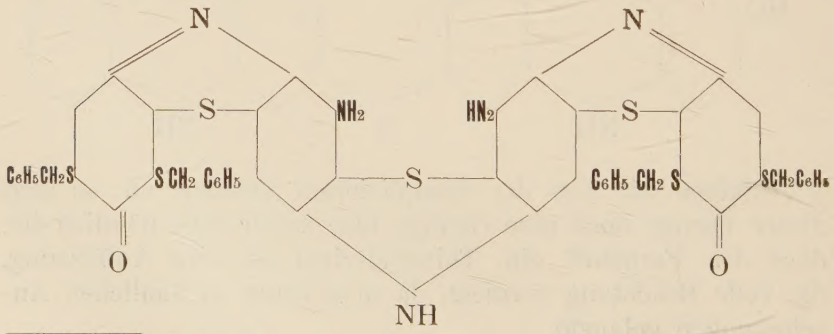
Eine ganz andere Formel giebt die Firma *Geigy*, Basel,[1]) einem Farbstoff, den sie durch Einwirkung von Schwefel auf ein Gemenge von p-Amidophenol und Oxyazobenzol erhält:

$$4\,C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix} + 2\,C_6H_5N = NC_6H_4\,OH + 7\,S =$$
$$= NH_3 + C_6H_5NH_2 + C_{31}H_{31}N_5S_7O_6$$

Als Konstitutionsformel wird angegeben



Die von den Farbwerken vormals *Friedr. Bayer & Co.*[2]) aufgestellte Structurformel für die Benzylderivate des Immedialschwarz enthält sowohl thiazinartige Ringe, wie Thiophenolgruppen, entsprechend der Konstitution.



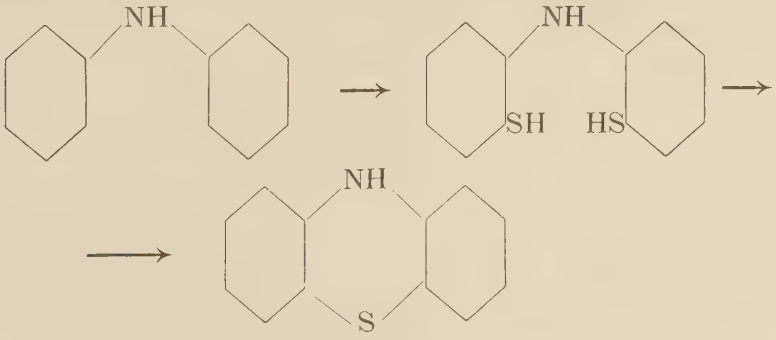
[1]) D. R. P. 122850.
[2]) D. R. P. 131758.

Die drei angeführten Formeln sollen demonstrieren, welch komplizierte Bilder man für die Struktur der Schwefelfarbstoffe aufstellte.

Die übliche technische Darstellungsweise der Schwefelfarbstoffe — Einwirkung von Schwefel und Schwefelnatrium auf die verschiedensten aromatischen Verbindungen — kann nicht dazu dienen, uns eine klare Vorstellung von der Konstitution der sich dabei bildenden Körper zu geben. Man versuchte daher einen Einblick in den Vorgang dadurch zu gewinnen, dass man Schwefel und Schwefelalkali auf einfache aromatische Verbindungen einwirken liess und die entstandenen Produkte, welche ziemlich einfacher Natur sind, untersuchte. Die komplizierten Reaktionen suchte man dann auf die einfachen zurückzuführen. So fand man, dass bei Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkali auf Anilin hauptsächlich o-Amidomercaptan entsteht,

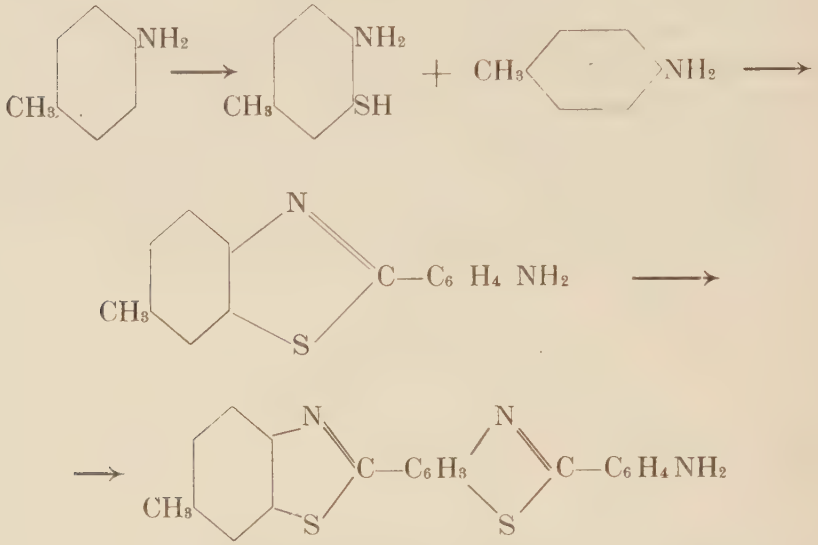
während Phenol bei dieser Behandlung o-Oxymercaptan giebt.

Auf ähnliche Weise spielen sich bei der Schwefelung von Diphenylaminderivaten folgende Reaktionen ab:



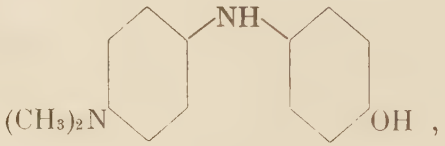
wobei Thiazine entstehen. Die aus diesen durch Eintritt von auxochromen Gruppen und SH-Gruppen sich bildenden Farbstoffe nennt man *Thiazinschwefelfarbstoffe.*

Eine andere Klasse von Schwefelfarbstoffen erhält man durch Schwefelung von aromatischen Verbindungen, welche Seitenketten enthalten. So gehen bei der Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin folgende Prozesse vor sich;

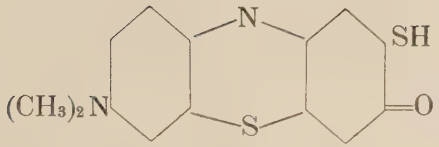


Die Farbstoffe dieser Gruppe wurden als *Thiazolfarbstoffe* bezeichnet.

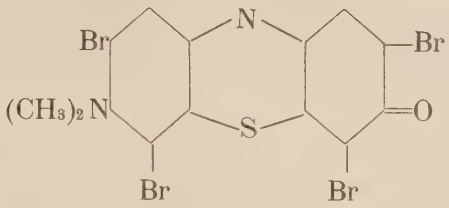
Als Vertreter der Thiazinfarbstoffe kann das Immedialreinblau genannt werden, erhalten aus p-Dialkylamido-p[1]-oxydiphenylamin,



und Polysulfiden. Es soll intermediär das Mercaptan des Methylvioletts entstehen



und zwei solche Molekeln treten zum eigentlichen Farbstoff, dem Disulfid, zusammen. Es ist *Gnehm* und *Kaufler*[1]) gelungen ein Derivat des Immedialreinblaus darzustellen, das noch den Thiazinring enthält und die Konstitutionsformel



besitzt, so dass die oben angegebene Strukturformel für das Immedialreinblau eine gute Stütze erhält.

Wenn man die technische Darstellung der bisher bekannten Schwefelfarbstoffe berücksichtigt mit besonderem Hinblick darauf, welche Art von aromatischen Verbindungen der Schwefelung unterworfen werden, so kommt man zu folgenden Gruppen.[2]

1. Gruppe des Immedialgelb,

dargestellt durch Schwefeln von Metadiaminen, welche Seitenketten enthalten.

2. Gruppe des Vidalschwarz,

aus p-Amidophenol und Dinitrophenol durch Schwefelung.

3. Gruppe des Immedialschwarz,

aus Derivaten des Diphenylamins.

4. Gruppe des Immedialreinblau,

indem man Schwefel auf p-Dialkylamido-p[1]-oxydiphenylamin einwirken lässt.

[1]) Ber. **37**. 2617 u. 3632.

[2]) Nietzki, Chemie d. Org. Farbstoffe. V. Aufl. S. 293.

5. Gruppe,

hierher gehören Produkte von meistens violetter bis roter Nüance, die durch Schwefeln von Farbstoffen der Phenazinreihe erhalten werden,

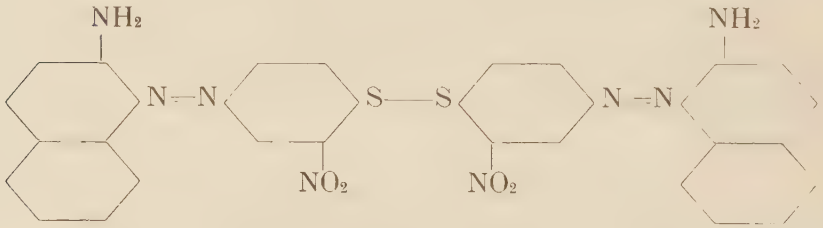
6. Gruppe

von nicht einheitlicher Nüance, dargestellt aus Dinitronaphtalin und Schwefel.

Man ersieht aus obiger Zusammenstellung, dass Schwefelfarbstoffe von roter Nüance nur in der fünften Gruppe erhalten wurden. Der Firma *Kalle & Co.*[1]) gelang es einen violettroten Schwefelfarbstoff darzustellen, indem sie Schwefel und Schwefelnatrium auf Trioxyphenylrosindulin einwirken liess.

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel beschrieb schwefelhaltige Farbstoffe roter Nüance, von welchen aber *H. Müller*[2]) nachwies, dass sie nicht als Schwefelfarbstoffe im eigentlichen Sinn betrachtet werden können.

Der von *Müller* untersuchte Farbstoff



färbt zwar ungebeizte Baumwolle in schwefelalkalischer Lösung, aber seine substantive Natur ist nicht durch die Gegenwart der S-S-Gruppe, sondern wie *Müller* näher ausführt durch die benzidinartige Struktur des Farbstoffs bedingt. Direkt beweisend hierfür ist die Tatsache, dass der Farbstoff auch aus nicht reduzierendem Bade ungebeizte Baumwolle echt färbt.

Eine wissenschaftliche Untersuchung betreffend die Konstitution der Schwefelfarbstoffe konnte erst von Erfolg sein, seitdem man sich darüber klar wurde, welche Momente für

[1]) D. R. P. 152375.

[2]) Inauguraldissertation Basel 1905.

das Zustandekommen eines Schwefelfarbstoffs notwendig sind. Die Erfahrung hat gelehrt, dass folgende Bedingungen erfüllt werden müssen.

1. Die Molekel muss eine oder mehrere chromophore Gruppen enthalten; letztere können den verschiedensten Farbstoffkategorien angehören.

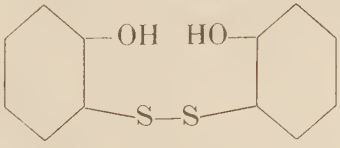
2. In der gefärbten Molekel müssen Disulfidgruppen enthalten sein; diese bedingen durch Reduction zu-SH die Löslichkeit in Schwefelalkalien und gehen durch Oxydation wieder leicht in-S-S-über.

3) Die Schwefelfarbstoffe sollen in höherem oder geringerem Masse die Eigenschaft besitzen ungebeizte Baumwolle in schwefelalkalischer Lösung anzufärben.

Unterzieht man die aufgestellten Postulate einer nähern Betrachtung, so kommt man auf den Gedanken, es wäre möglich Schwefelfarbstoffe auf synthetischem Weg zu erhalten, indem man in einen nicht substantiven Farbstoff irgend einer Klasse-SH einführt. Dieses kann auf *zwei* Arten geschehen. Entweder man geht aus von einem nicht substantiven Farbstoff und führt in diesen-SH Gruppen ein oder man verwendet ein Mercaptan beziehungsweise ein Mercaptanderivat und verwandelt dieses durch Einführung chromophorer Gruppen, in einen Schwefelfarbstoff.

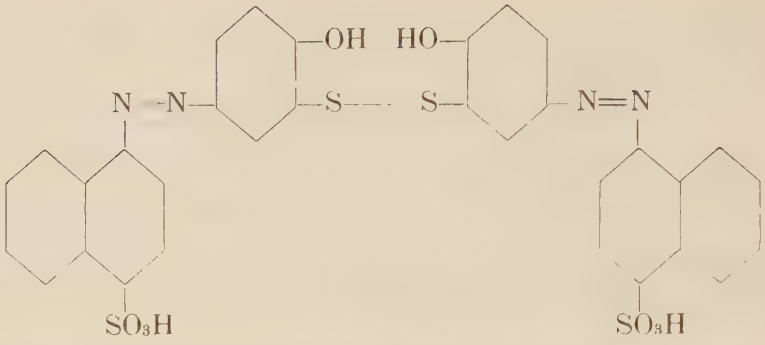
Friedländer und *Mauthner*[1]) wandten letztere Methode an. Von den höchst interessanten Untersuchungen, welche leider die gehegten Hoffnungen nicht erfüllten, erwähne ich nur 2 Beispiele.

Aus O-Dioxydiphenyldisulfid,

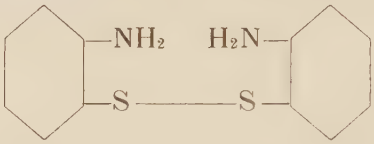


und 2 Molekeln diazontierter Naphthionsäure erhielten genannte Autoren einen Farbstoff von der Konstitution

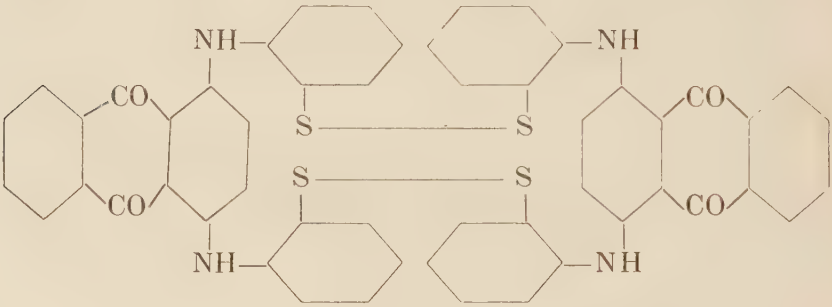
[1]) Zeitschrift f. Farben und Textilind. v. Bundrock, Bd. III, S. 333.



während sie dem aus o-Diamidodiphenyldisulfid,



und Chinizarinhydrür resultierenden Farbstoff die Struktur beilegten



Keiner der genannten Körper erfüllt alle oben aufgestellten Bedingungen für Schwefelfarbstoffe d. h. sie geben keine direkten echten Färbungen.

B.

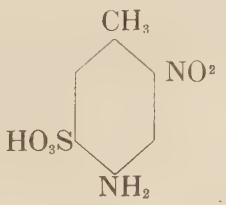
Aus den bisher gemachten Erfahrungen auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffe lässt sich der Schluss ziehen:

Die Einführung *einer-SH Gruppe* in die Molekel genügt nicht einen nicht substantiven Farbstoff zum Schwefelfarbstoff zu stempeln.

Es erhebt sich nun die Frage, erfüllt ein Körper die für Schwefelfarbstoffe aufgestellten Bedingungen, wenn er ausser chromophoren Gruppen *zwei-SH Gruppen* enthält?

Die Beantwortung dieser Frage war bis dahin nicht möglich, weil die Darstellung von Dithiolen auf grosse Schwierigkeiten stiess.

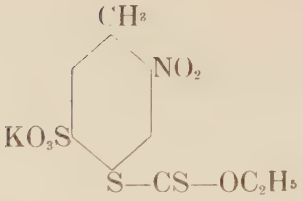
Versuche, die *J. Fröhlich* und ich auf Veranlassung von *Fr. Fichter* auf diesem Gebiete angestellt haben, führten zum Resultat, dass obige Frage wenigstens für den von uns untersuchten Fall, bejaht werden muss. Wir gingen aus von einem Körper mit bekannter Stellung der Substituenten, Nitrotoluidinsulfosäure[1])



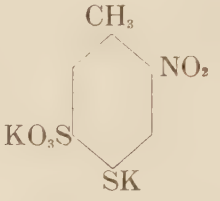
und wandten auf die Aminogruppen die Leuckhart'sche Reaktion an, sie verlief sehr glatt und wir konnten das sich bildende Zwischenprodukt, den Xanthogenester

[1]) Foth A 230, 300.

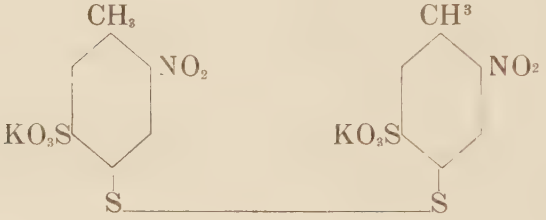
[2]) Jorn. für prakt. Chem. [2] 4, 170 (1890)



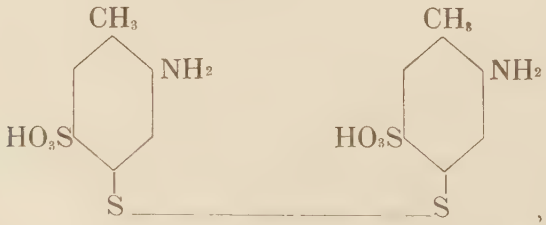
in kristallisierter Form fassen. Dieser liess sich zum Kaliumsatz des Mercaptans



verseifen, welches durch Luftoxydation in das entsprechende Disulfid,

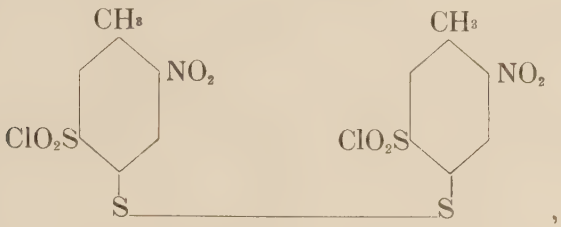


übergeht. Durch Reduktion des letzteren mit Zinnchlorür erhielt ich, indem das intermediär entstandene Mercaptan sich an der Luft oxydierte, 1-Methyl-2-aminophen-5-sulfosäure-4-disulfid,

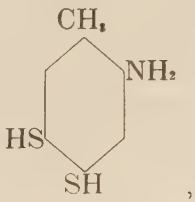


ein Schwefel-Derivat der o-Toluidinsulfosäure.

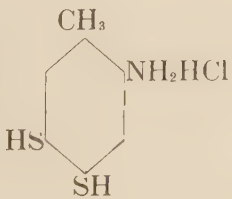
Es entstand nun die wichtige Aufgabe unter Schonung der Aminogruppe eine zweite-SH Gruppe in die Molekel einzuführen. Dies gelang durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der 1-Methyl-2-Nitrophen-5-sulfosäure-4-disulfids und Reduktion des gebildeten 1 Methyl-2-Nitrophen-5-sulfochlorid-4-disulfids,



mit Zinn und Salzsäure. Hierbei wurden wie vorauszusehen, gleichzeitig die Disulfid, die Sulfochlorid und die Nitrogruppen reduziert, so dass 1-Methyl-2-aminophen-4, 5-dithiol,



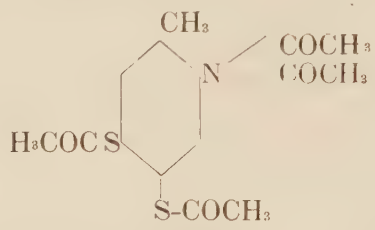
in Form des Zinndoppelsalzes resultierte. Das Entzinnen lässt sich hier nicht, aus im emxperimentellen Teil angegeben Gründen, mit Schwefelwasserstoff vornehmen, und es wäre die Darstellung des Dithiols gescheitert, wenn sich nicht durch wiederholtes Fällen des Chlorhydrats mittelst Chlorwasserstoffgas das Zinn entfernen liesse. Nur so war es möglich ein analysenreines Material darzustellen und zwar in Form des Chlorhydrats,



Das 1-Methyl-2-aminophen-4, 5-dithiol zeichnet sich durch drei sehr charakteristische Eigenschaften aus.

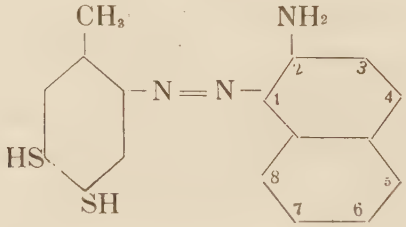
1. Es giebt im Gegensatz zu andern Mercaptanen kein gelbes, sondern ein *orangenrotes* Bleisalz.

2. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat werden *beide Wasserstoffatome* der Aminogruppe acetyliert, so dass 1-Methyl-2-diacetaminophen-4, 5-dithioldiacetat entsteht:



Ein analoges Verhalten bei der Acetylierung zeigt das von *J. Fröhlich*[1]) dargestellte 1,3-Dinitro-7-methyl-6-amino-thianthren.

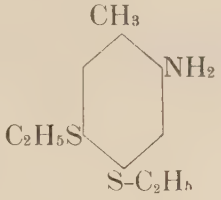
3. Durch Diazotieren und Kombinieren mit β-Naptylamin giebt das 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol einen *roten* Farbstoff, der in vollem Masse *die Charakteristika der Schwefelfarbstoffe* besitzt und ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade direkt anfärbt. Die Struktur des Farbstoffs ist durch die Bildungsweise bewiesen als



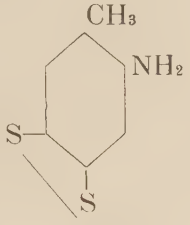
Man sieht leicht ein, dass durch Variation der Kombinationskomponente verschiedene Nüancen erhalten werden könnten. — Welchen Einfluss die Stellung der SH-Gruppen auf solche Farbstoffe ausübt wird die Zukunft lehren.

[1]) Ber. 40, 2489 (1907)

Zur weitern Charakterisierung des 1-Methyl-2-Aminophen-4,5-dithiols stellte ich noch den Diäthylaether,



dar; ausserdem habe ich die Oxydation des freien Dithiols zum (vielleicht polymeren) Disulfid

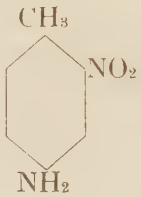


am Luftsauerstoff durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Ich benutzte als Ausgangsmaterial das p-Toluidin des Handels; durch Nitrieren wird es übergeführt in

Nitrotoluidin [1]).



Man löst 100 gr p-Toluidin in 2000 gr Schwefelsäure von 60° Bé, kühlt diese Lösung, welche sich in einem grossen dickwandigen Becherglas (Filtrierstutzen) befindet, mit einem Gemisch von Eis und Kochsalz ab und lässt, wenn die Temperatur unter 0° gefallen ist, langsam aus einem Scheidetrichter unter stetigem Umrühren ein Gemisch von 75 gr Salpetersäure (1,48 sp. Gew.) und 300 gr Schwefelsäure von 66° Bé einfliessen. Die Temperatur darf höchstens einige Grade über 0° steigen. Je niedriger die Temperatur gehalten wird, desto reiner ist das erhaltene Produkt. Nachdem alle Säure eingelassen, lässt man einige Zeit stehen und giesst dann langsam in mit Eis gekühltes Wasser (5—6 l), die Temperatur soll nicht über 20—25° steigen.

Man filtriert von einer kleinen Quantität von Verunreinigungen ab, verdünnt auf 15—20 l und sättigt dann die Flüssigkeit mit calcinierter Soda, indem man Sorge trägt, die

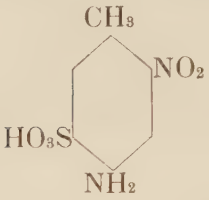
[1]) B. 17. 263. Nölting und Collin.

Temperatur so niedrig wie möglich zu halten. Man filtriert sofort nach der Neutralisation den entstandenen Niederschlag von Nitrotoluidin auf einem Tuchfilter ab, wäscht mit Wasser und presst aus. Durch einmaliges Umkristallisieren aus conc. oder noch besser fast aus verdünntem Alkohol erhält man sofort ein bei 77° schmelzendes Produkt. Die Ausbeute aus 100 gr Toluidin beläuft sich auf wenigstens 100 gr reines, umkristallisiertes Nitrotoluidin.

Bei diesem Verfahren ist das Arbeiten mit grossen Wassermengen und die Neutralisation der vielen Schwefelsäure mittelst Soda sehr lästig. Da ich ziemlich viel Nitrotoluidin benötigte, arbeitete ich eine Methode aus, die viel rascher und billiger zum Ziele führt, wenngleich die Ausbeute geringer ist.

300 gr p-Toluidin werden in 3 kg conc. Schwefelsäure gelöst und, wie oben beschrieben, nitriert, indem man auf je 100 gr p-Toluidin 75 gr gewöhnl. conc. Salpetersäure anwendet. Das Nitrotoluidinsulfat ist in mässig verdünnter Schwefelsäure ziemlich schwer löslich. Man giesse daher das Produkt nach vollendeter Nitrierung auf fein zerschlagenes Eis, das sich in einer grossen Schale befindet, unter fortwährendem Umrühren. Dabei lasse man die Temperatur nicht über 30° steigen und füge bei übermässiger Erwärmung zerschlagenes Eis in Ueberschuss zu. Das hierbei direkt ausfallende Nitrotoluidinsulfat wird, nachdem alles Eis geschmolzen ist, auf einer grossen Nutsche mit dickem Leinwandfilter gesammelt. Es lohnt sich nicht das Filtrat (in Anbetracht der grossen Mengen Soda, die man verbrauchen würde und der bescheidenen Nachlese von Nitrotoluidin) zu verarbeiten; man giesse es daher am besten weg. Den Niederschlag des schwefelsauren Nitrotoluidins rührt man mit Wasser zu einem Brei an und fügt unter fortwährendem Umrühren mit Hilfe der Wasserturbine konzentriertes Ammoniak hinzu. Nach vollständiger Neutralisation geht die hellgelbe Farbe des Sulfats in die rotgelbe der freien Base über. Der Endpunkt der Neutralisation ist natürlich auch am auftretenden Ammoniakgeruch leicht festzustellen. Abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert liefert der Niederschlag reines Nitrotoluidin. Aus 300 gr p-Toluidin erhielt ich Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 77°.

Nitrotoluidinsulfosäure[1])



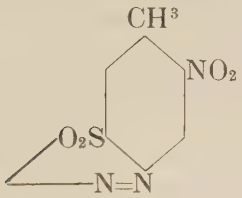
Die Vorschrift von *Foth* lautet etwa folgendermassen:

„Das Nitrotoluidin wird mit etwas mehr als 1 Mol Chlorsulfonsäure in einer Retorte im Oelbad auf 150—155° erhitzt und nach 4 Stunden der festgewordene Inhalt in Ammoniak aufgelöst; das Amoniumsalz wird durch Kristalisation gereinigt und aus ihm mit Salzsäure die Sulfosäure gefällt. Die Ausbeute kommt der berechneten Menge nahe."

Ich fand, dass bei Anwendung von mehr als 20 gr Nitrotoluidin die Reaktion zu heftig wird und das Material unter heftiger Rauchentwickelung gänzlich verkohlt. Um grösseren Mengen der Sulfosäure darzustellen, habe ich folgendes Verfahren in Anwendung gebracht:

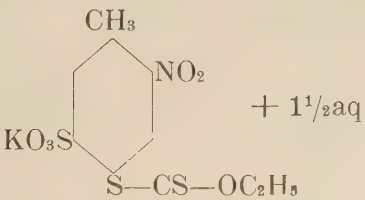
Man wärmt ein grosses Oelbad, in welches etwa 6 Kölbchen von 150—200 cm^3 Inhalt bequem an Stativen befestigt, hineingetaucht werden können, auf 110° vor. In jedes Kölbchen wiegt man 20 gr pulverisiertes Nitrotoluidin hinein und gibt langsam unter beständigem Schütteln 14 cm^3 Chlorsulfonsäure zu. Die Reaktion geht sofort beim Vereinigen der Componenten heftig vor sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffdämpfen; man nehme sie daher unter dem Abzug vor. Die Kölbchen mit Inhalt werden nun in das vorgewärmte Oelbad getaucht, dessen Temperatur nach einer halben Stunde langsam auf 140—150° gesteigert wird. Nach etwa 5 Stunden ist die Sulfurierung beendigt. Die hart gewordene Masse haftet fest am Kölbchen; um sie abzulösen, lässt man mit 10 cm^3 conc. Ammoniak und 50 cm^3 Wasser einige Zeit stehen. Das erhaltene Ammoniumsalz kristallisiert man aus Wasser nochmals um und fällt die Sulfosäure mittelst Salzsäure.

Die Diazoverbindung[1])



entsteht nur langsam beim Einleiten von salpetriger Säure in Wasser oder Alkohol, in welchem die freie Sulfosäure suspendiert ist, jedoch sehr leicht wenn man die Lösung des Kaliumsalzes der 2-Nitro-4-aminotoluol-5-sulfosäure mit der berechneten Menge Kaliumnitrit vermischt und unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure hinzufügt. Es scheidet sich ein braunes Kristallpulver aus, das unter dem Mikroskop rhombische Prismen und spiegelnde Flächen erkennen lässt.

1-Methyl-2-Nitrophen-4-xanthogenat-5-sulfosaures Kalium.



Zur Darstellung löst man 55 gr xanthogensaures Kalium in möglichst wenig Wasser und fügt 100 gr des im Vacuumexsiccator getrockneten 2-Nitro-4-Diazotoluol-5-sulfosäureanhydrids hinzu. Man verreibt nun das Gemenge mit einem Pistill in einer grossen tiefen Schale bis die Diazoverbindung in einen feinen Schlamm verwandelt ist und erwärmt auf einem Wasserbade unter dem Abzug. Schon bei 30° beginnt die Reaktion unter Stickstoffentwicklung; sie wird immer lebhafter, um bei 70° unter heftiger, explosionsartiger Dampfentwicklung ihren Höhepunkt zu erreichen. Die heisse Flüssigkeit wird

[1]) *Foth* A. 230, 300.

durch einen Heisswassertrichter filtriert; beim langsamen Abkühlen kristallisiert das Kaliumsalz der 1-Methyl-2-Nitrophen-4-xanthogenat-5-sulfosäure aus, welches abgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet, weiter verarbeitet werden kann. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

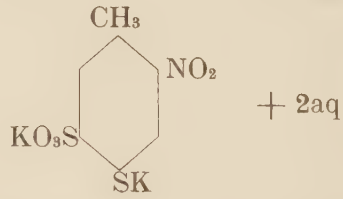
Die Substanz kristallisiert aus Wasser in hellbraunen mikroskopisch kleinen Prismen, sie besitzt nur einen schwachen an Kaliumxanthogenat erinnernden Geruch, der sich beim Erhitzen verstärkt. Die 1½ Mol Kristallwasser werden bei 100° vollständig abgegeben. Der Körper ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, beide Lösungen sind hellgelb gefärbt. Auf 175° im Trockenschrank erhitzt beginnt Zersetzung unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruches.

Analysen:

0,2116 gr	Substanz	gaben	0,0138 gr	Wasser
0,2013 gr	„	„	0,0135 gr	„
0,2100 gr	„	„	0,0478 gr	K_2SO_4
0,2013 gr	„	„	0,0435 gr	K_2SO_4
0,2020 gr	„	„	0,3630 gr	$BaSO_4$

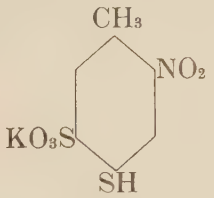
Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6S_3NK + 1½ H_2O$	Gefunden	
	I	II
H_2O = 6,71%	6,50%	6,72%
K = 9,73%	10,05%	9,72%
S = 23,89%	24,68%	

Dikaliumsalz der 1-Methyl-2-nitrophen-4-thiol-5-sulfosäure.



Um dieses Salz in schön ausgebildeten Kristallen zu gewinnen, löst man 20 gr 1-Methyl-2-nitrophen-4-xanthogenat-5-sulfosaures Kalium in 100 cm^3 Wasser und fügt 6 gr Kali hinzu. Man dampft in einer Schale auf dem Wasserbade

solange ein, bis sich eine Kristallkruste abzuscheiden beginnt, und lässt dann, indem man die Flamme unter dem Wasserbade ablöscht, langsam abkühlen. Durch Auspressen und Umkristallisieren aus Wasser erhält man ein schönes Präparat, die Ausbeute ist jedoch gering. Letztere wird bedeutend gesteigert und kommt der berechneten Ausbeute nahe, wenn man auf je 20 gr 1-Methyl-2-nitrophen-4-xanthogenat-5-sulfosaures Kalium nur 4 gr festes Kali verwendet und im übrigen wie oben verfährt. Zur Weiterverarbeitung braucht das Salz nicht umkrastillisiert zu werden. Dasselbe sieht fast schwarz aus und besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus schönen dunkelroten Prismen. Die conc. wässerige Lösung des Salzes ist dunkelrot gefärbt. Es verliert die 2 Mol Kristallwasser bei 100—110°, wobei die Farbe heller wird. Lässt man die dunkelroten Kristalle längere Zeit an der Luft stehen, so werden sie immer heller und gehen schliesslich in einen hellgelben Körper über (siehe das nächste Präparat), behalten aber, unter Bildung richtiger Pseudomorphosen, ihre äusserliche Kristallform bei. Auch die dunkelrote wässerige Lösung verändert infolge Oxydation an der Luft, allmählig ihre Farbe in hellgelb. Versetzt man die wässerige Lösung des Dikaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure, so macht die rote Farbe einer hellgelben Platz; dieser Farbenumschlag ist aber nicht durch eine Oxydation bedingt, sondern durch die Bildung des Salzes



,

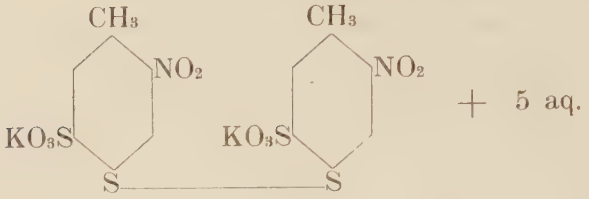
das ich allerdings nicht isolieren konnte. Das Bleisalz der 1-Methyl-2-Nitrophen-4-thiol-5-sulfosäure ist, wie die meisten Bleimercaptide, hellgelb gefärbt.

Analysen:

0,2035 gr	Substanz	gaben	0,0195 gr H_2O
0,2000 gr	„	„	0,0954 gr K_2SO_4
0,2070 gr	„	„	0,2619 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_3O_5S_2NK_2 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O = 9,97 %	9,58 %
K = 21,66 %	21,42 %
S = 17,73 %	17,50 %

Kaliumsalz des 1-Methyl-2 Nitrophen-5-sulfosäure-4-disulfids.



Die Oxydation des Dikaliumsalzes der 1-Methyl-2-Nitrophen-4-thiol-5-sulfosäure zum entsprechenden Disulfid wird mit Luftsauerstoff vorgenommen. Zu diesem Zweck stellt man sich eine möglichst conc. Lösung des dunkelroten Salzes dar und fügt einige Tropfen conc. Kalilösung hinzu. Man leitet nun durch die Lösung, welche sich in einer Saugflasche befindet einen kräftigen Luftstrom durch. Nachdem sich eine ziemlich reichliche Menge des Disulfidsulfosäuresalzes am Boden der Saugflasche abgeschieden, was etwa 1—2 Tage in Anspruch nimmt, filtriert man von der inzwischen heller gewordenen Lösung ab, presst den Niederschlag aus und trocknet bei 100° im Trockenschrank. Das Filtrat wird eingeengt, wiederum Luft durchgeleitet und letztere Operation so oft wiederholt als noch bei längerem Luftdurchleiten ein Niederschlag ausfällt. Die Oxydation kann bedeutend beschleunigt werden durch Versetzen der Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd; doch wird dadurch die Ausbeute, welche ohne Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd etwa 75 % der berechneten Menge beträgt, bedeutend beeinträchtigt.

Das Kaliumsalz des 1-Methyl-2-Nitrophen-5-sulfosäure-4-disulfids ist in Wasser schwerer löslich als das Thiolsulfosäuresalz, so dass es bei der Oxydation des letzteren ausfällt; es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen hellgelben

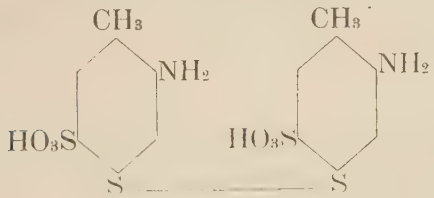
Nadeln, die in conc. Alkohol unlöslich sind. Die 5 Mol Kristallwasser werden bei 120° vollständig abgeben. Das wasserhaltige Salz verwittert an der Luft; es besitzt einen intensiv bittern Geschmack und verbrennt unter Zurücklassung einer sehr voluminösen Asche, die manchmal in Form von „Pharaoschlangen“ erhalten wird. Als Disulfid lässt es sich in normaler Weise zum Mercaptan reduzieren. Fügt man zur conc. wässerigen Lösung des Disulfidsulfosäuresalzes etwas Salzsäure und Zinkstaub, erwärmt und filtriert ab, so erhält man beim Versetzen mit Kalilauge die rote Lösung des Thiolsulfosäuresalzes.

Analysen:

0,2075 gr	Substanz	gaben	0,0275 gr H_2O
0,2050 gr	„	„	0,0525 gr K_2SO_4
0,2035 gr	„	„	0,2835 gr $BaSO_4$

Berechnet auf $C_{14}H_{10}O_{10}S_4N_2K_2 + 5H_2O$	Gefunden
H_2O=13,59%	13,25%
K=11,81%	11,50%
S=19,35%	19,26%

1-Methyl-2-Aminophen-5-sulfosäure-4-disulfid



Man löst zur Reduktion 3 gr reines umkristallisiertes Disulfidsäuresalz in 150 cm^3 conc. Salzsäure und erhitzt in einem Kölbchen bis zum Sieden. Hierauf gibt man allmählig 20 gr Zinnchlorür hinzu. Beim Abkühlen scheidet sich direkt 1-Methyl-2-Aminophen-5-sulfosäure-4-disulfid aus.

Das intermediär entstehende Mercaptan oxydiert sich

zum Teil, während ein anderer Teil als Thiol in Lösung bleibt und erst nach langem Stehenlassen in Disulfid übergeht. Man wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser nach und kristallisiert aus viel heissem Wasser um.

Das 1-Methyl-2-Aminophen-5-sulfosäure-4-disulfid stellt eine weisse kristallische Substanz dar, die in Wasser sehr schwer löslich ist; von Alkalien wird sie als starke Säure leicht aufgelöst. Als primäres Amin lässt sich die Substanz diazotieren und zu Azofarbstoffen combinieren.

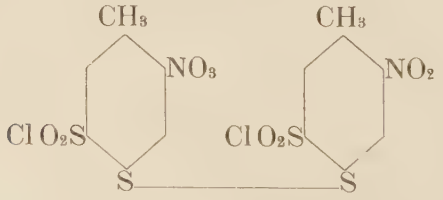
Analysen:

0,2205 gr Substanz gaben 0,4670 gr $BaSO_4$
0,2090 gr „ „ 11,8 cm^3 N bei 733 mm und 16°C.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_6N_2S_4$	Gefunden
S = 29,38%	29,08%
N = 6,43%	6,62%

Gibt man zu der wässerigen Lösung des Natriumsalzes des 1-Methyl-2-Aminophen-5-sulfosäure-4-disulfids die berechnete Menge Natriumnitrit und giesst das Gemisch allmählig in verdünnte kalte Schwefelsäure, so kristallisiert ein goldbrauner Körper aus, der aus mikroskopisch kleinen Octaedern besteht, durch Kochen mit Säuren keinen Stickstoff entwickelt und in den gewöhnlichen organischen Solvenzien unlöslich ist. Es liegt hier wahrscheinlich eine sehr beständige Diazoverbindung vor, deren Zusammensetzung ich nicht feststellen konnte, da es mir nicht gelang die Substanz analysenrein su erhalten.

1-Methyl-2-Nitrophen-5-sulfochlorid-4-disulfid.



Zum Zwecke der Darstellung werden 10 gr des Kaliumsalzes des 1-Methyl-2-nitrophen-5-sulfosäure-4-disulfids, nach-

dem man dasselbe 1 Stunde bei 120—130° getrocknet hatte, mit 15 gr Phosphorpentachorid innig verrieben und das Reaktionsprodukt 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wird mit Eiswasser behandelt, abfiltriert, zuerst im Exsiccator und dann im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

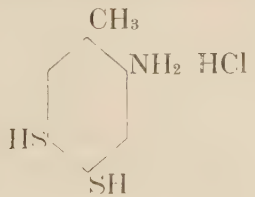
Das Sulfochloriddisulfid kristallisiert aus Toluol in hellgelben, säulenförmigen, rhomboederähnlichen Kristallen von 1—3 mm Durchmesser und mattem Glanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 208° C. Von heissem Wasser wird das Sulfochlorid nur langsam angegriffen; ebenso beständig ist es gegen Alkohol Von verdünnten Alkalien wird die Substanz unter Braunfärbung aufgelöst.

Analysen.

0,2820 gr Substanz gaben 13,8 cm³ N bei 18° C und 741 mm
0,2082 gr „ „ 0,1104 gr Ag Cl
0,2082 gr „ „ 0,3694 gr Ba SO_4

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_8S_4N_2Cl_2$	Gefunden
N = 5,27 %	5,60 %
A = 13,30 %	13,11 %
S = 24,05 %	24,34 %

Salzsaures 1-Methyl-2-Aminophen-4,5 dithiol.



3 gr fein pulverisiertes, aus Toluol umkristallisiertes Sulfochlorid werden mit 10 gr Zinn und 100 cm³ conc. Salzsäure in einem Erlenmeyerkolben von ¾—1 l Inhalt über einer grossen Flamme unter beständigem Schütteln erhitzt. Nach vollständiger Auflösung des Zinnes wird die heisse Flüssigkeit von Verunreinigungen durch Glaswolle abfiltriert. Das grünbraune Filtrat gibt man in ein Erlenmeyerkölbchen von 150 cm³ Inhalt und leitet einen langsamen Chlorwasserstoffstrom ein. Die heissgewordene Flüssigkeit nimmt hellgrüne

Farbe an. Ist sie mit Chlorwasserstoff gesättigt, so stelle man das Kölbchen, indem man mit dem Einleiten von Salzsäuregas fortfährt, in ein Kältemisch. Es scheidet sich beim Abkühlen ein weisser kristallinischer Niederschlag aus. Mit dem Einleiten von Chlorwasserstoffgas höre man erst auf, nachdem der Inhalt des Kölbchens eiskalt geworden ist. Dann wird durch Glaswolle filtriert und der erhaltene Niederschlag, welcher noch ziemlich viel Zinn enthält, in etwa 100 cm, mässig conc. Salzsäure (2 Teile Wasser, 1 Teil conc. Salzsäure) gelöst. Das Einleiten von Salzsäuregas, Abfiltrieren des Niederschlages und Wiederauflösen in Salzsäure wird so lange wiederholt bis die Kristalle keinen Rückstand nach dem Verbrennen auf Platinblech hinterlassen.

Wie im theoretischen Teil bereits angedeutet, kann das Zinn mit Schwefelsauerstoff nicht entfernt werden. Es hat die zwei Ursachen. Einerseits ist das Chlorhydrat des Amidodithiols in Wasser schwerer löslich, so dass die Hauptmenge mit dem Schwefelzinn ausfällt; andererseits bildet sich beim wiederholten Abdampfen zur Entfernung der Salzsäure das Polysulfid[1]) durch Oxydation am Luftsauersoff, welches auch mit dem Zinnsulfid ausfällt.

Das Chlorhydrat ist ein weisser kristallisierter Körper, der wie vorauszusehen, sowohl saure als basische Eigenschaften besitzt; er ist in Alkalien und in Salzsäure löslich. Das freie Aminodithiol habe ich nicht versucht darzustellen, da es sich leicht oxydiert zu einem Polysulfid.[1]) Sehr charakteristisch für das Aminodithiol ist die Farbe seines *Bleisalzes*. Man erhält dasselbe indem man zur wässerigen (salzsäurehaltigen Lösung des Chlorhydrats Bleiacetat fügt und das mitausgefallene Bleichlorid durch Kochen mit Wasser und Abfiltrieren entfernt. Das Bleimercaptid ist, wie bereits erwähnt, *orangerot* gefärbt. Dass die freie Aminogruppe die Verdunkelung der Farbe bewirkt, geht aus folgender Tatsache hervor. Wird das 1-Methyl-2-diacetaminophen-4,5-dithioldiacetat (vide unten) partiell verseift, so dass die Aminogruppe acetyliert bleibt, während die beiden SH-Gruppen frei werden, so erhält man mit Bleiacetat eine gelbe Verbindung. Das salzsaure 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol ist beständig und

[1]) Dieses Oxydationsprodukt ist weiter hinten beschrieben.

kann ohne Veränderung aufbewahrt werden. Die charakteristische Färbung des Bleisalzes hat mich veranlasst, auch andere Salze darzustellen deren Färbungen unten angegeben sind.

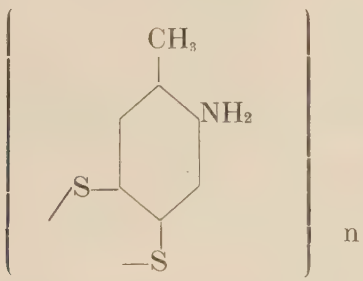
Quecksilbersalz: gelb.
Kupfersalz: indigoblau, Stich ins Rot.
Cobaltsalz: dunkelgrün.
Ferrichlorid giebt weissroten Niederschlag.
Ferrosulfat: Keine Färbung, allmählige Oxydation zum weissroten Niederschlag.
Silbersalz: hellgelb.

Analysen.

0,2085 gr Substanz gaben 0,1480 gr Ag Cl
0,2085 gr „ „ 0,4631 gr Ba SO_4

Berechnet für $C_7H_{10}S_2CCl$	Gefunden
Cl = 17,07 %	17,55 %
S = 30,87 %	30,50 %

Disulfidartiges Oxydationsprodukt des 1-Methyl-2-Aminophen-4,5 dithiols



Das freie Aminodithiol oxydiert sich zu einem disulfidartigen Körper, dessen Molekulargrösse ich nicht angeben kann und der natürlich ein polymeres Disulfid sein könnte. Zur Darstellung versetzt man das Chlorhydrat mit verdünntem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und leitet Luft durch. Oder man versetzt die ammoniakalische Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, in diesem Fall erhält man das Polysulfid momentan. Lässt man die ammoniakalische Lösung des

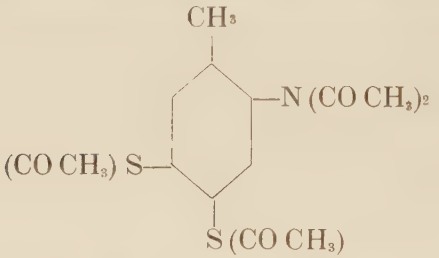
Aminodithiols sich langsam an der Luft oxydieren, so erhält man eine kristallinisch aussehende, gelbe Substanz, die sich unter dem Mikroskop als amorph erweist. Mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt, erhält man ein grünlich-gelbes Pulver. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Solvenzien unlöslich weshalb es nicht möglich ist, ihr Molekulargewicht zu bestimmen; in conc. Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe auf und fällt wieder beim Verdünnen mit Wasser aus.

Analyse:

0,2070 gr Substanz gaben 0,5702 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_7S_2N$	Gefunden
S=37,89%	37,94%

1-Methyl-2-diacetamiophen-4,5 dithioldiacetat.



1)

1 Teil salzsaures 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol wird mit einem Teil entwässertem Natriumacetat und der 10—15-fachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Man schüttelt das Reaktionsprodukt tüchtig mit Eiswasser, filtriert und trocknet den Rückstand im Exsicator über Natron, bis der Geruch nach Essigsäureanhydrid verschwindet.

Die Substanz kristallisiert aus einem Gemisch von Toluol und Ligroin in Form von hellbraunen, verwachsenen, dünnen Blättchen, die bei 114,5° C schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, bei längerem Kochen mit letzterem wird sie zum Teil verseift. Dabei scheiden sich Produkte von uneinheitlichem Schmelzpunkt aus, deren Trennung mir nicht gelang. Durch Kochen mit verdünnten Alkalien löst sich das 1-Methyl-2-diacetaminophen-4,5-dithioldiacetat auf und wird hier-

[1]) Diese Substanz wurde schon von J. Fröhlich Bea. kurz beschrieben.

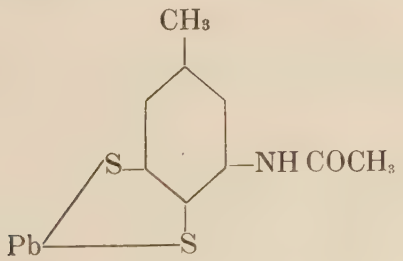
durch zu 1-Methyl-2-acetaminophen-4,5-dithiol verseift. Kochen mit conc. Salzsäure bewirkt Abspaltung aller Acetylgruppen unter Rückbildung des 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiols. Das Tetraacetylaminodithiol ist löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Toluol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Aether, in heissem Glycerin und unlöslich in Ligroin. Das die Aminogruppe zweifach acetyliert ist, ergiebt die

Analyse:

Berechnet für das Triacetylderivat $C_{13}H_5S_2O_3N$				Tetraacetylderivat $C_{15}H_{17}S_2O_4N$	
	C=52,48%			53.05%	
	H= 5,08%			5,05%	
	S=21,57%			18,86%	
	N= 4,72%			4,14%	
gefunden:	C	I	53,39%	II	53,23%
	H		5,41%		5,37%
	S		18,85%		
	N		4,31%		

0,1890 gr Substanz gaben 0,3700 gr CO_2 und 0,0915 gr H_2O
0,1885 gr „ „ 0,3680 gr „ „ 0,0905 gr „
0,1535 gr „ „ 0,2135 gr $BaSO_4$
0,2340 gr „ „ 9,00 cm^3 N bei 22° C und 737 mm

Bleisalz des 1-Methyl-2-acetaminophen-4,5-dithiols. (?)



Da das freie Dithiol infolge rascher Oxydation nicht erhalten werden konnte, habe ich das Bleisalz dargestellt. Zu diesem Zweck wurde 1 gr 1-Methyl-2-diacetaminophen-4,5-dithioldiacetat mit 0,72 gr Natron und wenig Wasser 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, filtriert und mit Essig-

säure versetzt. Die sich abscheidende, weisse kristallinische Substanz wird schnell auf einer Nutsche abgesaugt und in Alkohol aufgelöst. Zur kochenden alkoholischen Lösung fügt man Bleiacetat zu, worauf sich das Bleisalz als goldgelber Niederschlag ausscheidet. Ich muss hier betonen, dass keine nähere Untersuchung angestellt wurde, um festzustellen, ob noch eine oder zwei Acylgruppen an der Aminogruppe gebunden sind und dass die oben aufgestellte Formel durch die Bleibestimmung nur ungenügend gestützt ist.

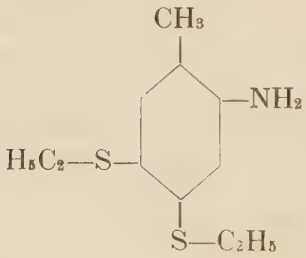
Analyse:

0,1680 gr Substanz gaben 0,1215 gr $PbSO_4$

Berechnet für $C_9H_9OS_2NPb$	Gefunden
Pb=49,49%	49,24%

Die gelbe Farbe dieses Bleisalzes wurde im Gegensatze zum orangeroten Bleisalz des 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiols schon oben hervorgehoben.

1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithioldiaethylaether.



2 gr salzsaures 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol werden mit 2,4 pulverisiertem Natron, 6 gr Jodaethyl und 10 cm^3 Aethylalkohol in einem zugeschmolzenen Bombenrohr etwa 4 Stunden lang in einem Wasserbad auf 80° erwärmt. (Den aus dem Wasserbad hervorragenden Teil des Rohres umwickle man mit einem Lappen). Man versetzt nach Beendigung dieser Operation den Inhalt des Rohres mit 250 cm^3 Wasser, überzeugt sich von der alkalischen Reaktion und aethert aus. Die aetherische Lösung wird mit Kali getrocknet,

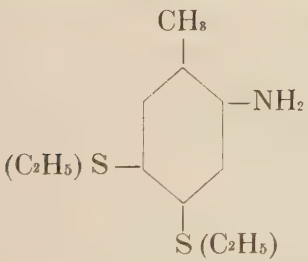
der Aether verdampft und der Rückstand der Vacuumdestillation unterworfen. Die Base geht bei 225—227° C und 25 mm Druck über. Sie bildet ein klares, etwas bräunlich gefärbtes zähes Oel von hohem Brechungsquotienten, das infolge geringer Zersetzung einen mercaptanartigen Geruch besitzt. Unter gewöhnlichem Druck erhtizt, zersetzt sich die Base vor dem Sieden, indem sich gleichzeitig Schwefelwasserstoff entwickelt den man mit Bleiacetatpapier nachweisen kann. Als primäre Base lässt sich das Oel diazotieren und mit β-Naphtol zu einem dunkelroten Farbstoff kombinieren. Die Base bildet mit Schwefelsäure ein schwer lösliches gut kristallisierendes Sulfat. Die Verbrennung des Oels bereitet Schwierigkeiten, da letzteres glasige Kohle zurücklässt. Man muss daher innig mit Bleichromat mischen und das Verbrennungsrohr hoch erhitzen.

Analysen:

0,1965 gr Substanz gaben 0,4145 gr CO_2 und 0,1325 gr H_2O
0,1920 gr „ „ 0,4100 gr CO_2 „ 0,1340 gr H_2O
0,2120 gr „ „ 0,4320 gr $BaSO_4$
0,1860 gr „ „ 11,0 cm^3 N bei 20° C und 740 mm

Berechnet für $C_{11}H_{17}S_2N$	Gefunden	
C=58,07%	I 57,67%	II 58,24%
H= 7,54%	7,56%	7,81%
S=28,21%	27,98%	
N= 6,18%	6,71%	

Sulfat des 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithioldiaethylaethers.



+ ½ H_2SO_4

Dieses Salz erhält man durch Versetzen der freien Base mit verdünnter Schwefelsäure und Umkristallisieren des er-

haltenen Niederschlages aus Wasser, dem man einige Tropfen conc. Schwefelsäure zufügt. Es bildet farblose, seidenglänzende, lange Nadeln. Wird das Salz mit Wasser gekocht, so hydrolysiert es sich, wobei die freie Base als Oel abgeschieden wird. Aus diesem Grunde erklärt sich der zu niedrig gefundene Schwefelsäuregehalt. Im Trockenschrank erhitzt, zersetzt sich das Sulfat schon bei 70° unter Verbreitung eines unangenehmen mercaptanartigen Geruchs.

Analyse:

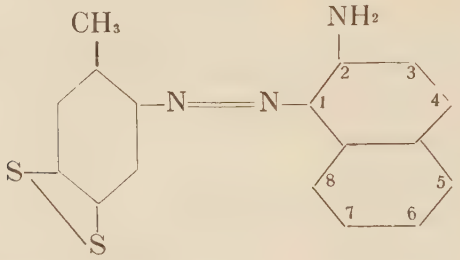
0,1600 gr Substanz gaben 0,3210 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{22}H_{36}O_4N_2S_4$	Gefunden
S=29,00%	27,55%

1-Methylphen-4,5-dithiol-2-azo-β-naphtylamin

oder

1-Methylphen-4,5-disulfid-2-azo-β-naphtylamin



1 gr. salzsaures 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol wird in Wasser gelöst und mit 5—10 cm^3 conc. Salzsäure versetzt. Hierauf wird mit einer Lösung von 0,4—0,5 gr Natriumnitrit diazotiert. Die erhaltene Diazolösung darf nicht violett gefärbt sein (diese Färbung ist vielleicht darauf zurückzuführen, das 1 Mol. diazotiertes Aminodithiol sich mit 1 Mol. der undiazotierten Base combiniert); ist dies der Fall, so füge man Nitrit zu, bis die Lösung farblos ist. Während dieser Operation muss die Flüssigkeit stark abgekühlt werden. Zu der so erhaltenen Diazolösung setzt man überschüssige Natriumacetatlösung und combiniert mit einer klaren Auflösung von 0,7 gr β-Naphtylamin in salzsäurehaltigem Wasser. Der abge-

schiedene Farbstoff wird mit verdünnter Salzsäure gekocht zur Entfernung von überschüssigem β-Naphtylamin abfiltriert, getrocknet, fein pulverisiert und so lange mit Alkohol ausgekocht, bis letzterer nicht mehr gefärbt wird.

Der Farbstoff ist von dunkelroter Farbe, amorph, in den meisten Solvenzien unlöslich. Von conc. Schwefelsäure wird er mit blauer Farbe gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Er wird von Schwefelalkali gelöst und diese Lösung färbt ungebeizte Baumwolle dunkelrot. Die so gefärbte Baumwolle verblasst am Sonnenlicht. Aus der Lösung in Schwefelkali fällt der Farbstoff mit verdünnter Säure aus und ist dann zum Teil in Alkohol löslich. Diese alkoholische Lösung scheidet bei der Oxydation an der Luft oder beim Versetzen mit Wasserstoffsuperoxyd den Farbstoff wieder aus.

Analyse:

I 0,2540 gr Substanz gaben 0,3860 gr $BaSO_4$
II 0,1617 gr „ „ 0,2480 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3S_2$	Gefunden
S=19,83%	I 20,87% II 21,06%

Zusammenstellung der Resultate.

1. 1-Methyl-2-Nitrophen-4 amino-5-sulfosäure giebt durch Diazotieren und Behandeln mit Kaliumxanthogenat nach der Leuckhart'schen Reaktion: 1-Methyl-2-Nitrophen-4-xanthogenat-5-sulfosaures Kalium (Formel I am Schluss).

2. Verseifung des Xanthogenatsalzes mit Kaliumhydroxyd führt unter Austausch der Xanthogenatgruppe gegen die-SH-Gruppe zum Dikaliumsalz der 1-Methyl-2-Nitrophen-4-dithiol-5-sulfosäure (Formel II).

3. Dieses geht durch Oxydation am Luftsauerstoff, indem sich die-SH-Gruppe zu-S-S oxydiert, in das Kaliumsalz des 1-Methyl-2-Nitrophen-5-sulfosäure-4-disulfids über (Formel III).

4. Reduktion des Disulfidkaliumsalzes mit Zinnchlorür liefert, indem die Nitrogruppe reduziert und das intermediär entstehende Mercaptan am Luftsauerstoff oxydiert wird 1-Methyl-2-aminophen-5-sulfosäure-4-disulfid (Formel IV).

5. Aus dem Kaliumsalz des 1-Methyl-2-Nithrophen-5-sulfosäure-4-disulfids entsteht durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid, indem die Sulfogruppe chloriert wird 1-Methyl-2-Nitrophen-5-sulfochlorid-4-disulfid (Formel V).

6) Durch energische Reduktion des Sulfochloriddisulfids mit Zinn und Salzsäure erhält man unter Umwandlung der Sulfochlorid — in die Mercaptangruppe, der Nitro — in die Aminogruppe und der Disulfild — in die Mercaptangruppe: salzsaures 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol, das erste Derivat des unbekannten Thiobrenzcatechins (Formel VI).

7. Dieses geht in ammoniakalischer Lösung am Luftsauerstoff in ein disulfidartiges Oxydationsprodukt über (Formel VII).

8. Durch Behandlung mit Essigsaureanhydrid und Natriumacetat geht das salzsaure 1-Methyl-2-Aminophen-4,5-dithiol

unter Ersatz beider Wasserstoffatome der Aminoguppe und der Wasserstoffatome der-SH Gruppen durch Acetylgruppen in 1-Methyl-2-diacetaminophen-4,5-dithioldiacetat über (Formel VIII).

9. Das Tetraacetat lässt sich durch Behandlung mit Kaliumhydroxyd partiell verseifen und liefert mit Bleiacetat das Bleisalz des 1-Methyl-2-acetaminophen-4,5-dithiols (Formel IX)

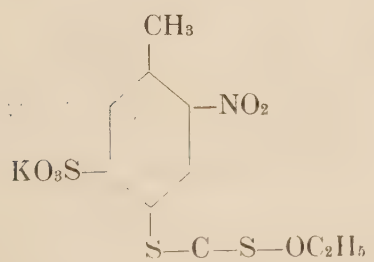
10. Durch Behandlung des salzsauren 1-Methyl-2-Aminophen-4,5-dithiols in alkalisch alkoholischer Lösung mit Jodaethyl werden die beiden-SH Gruppen aethyliert und es entsteht 1-Methyl-2-Aminophen-4,5-dithioldiaethylaether (Formel X).

11. Aus diesem Aether erhält man mit Schwefelsäure ein schön kristallisierendes Sulfat (Formel XI).

12. Salzsaures 1-Methyl-2-Aminophen-4,5-dithiol lässt sich diazotieren und mit β-Naphtylamin kombinieren zu einem roten in schwefelalkalischer Lösung auf Baumwolle direkt ziehenden Farbstoff: 1-Methyl-2-Aminophen-4,5-disulfid-2-azo-β-Naphtylamin. (Formel XII).

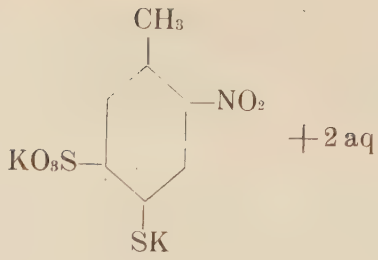
Neu beschriebene Substanzen.

I

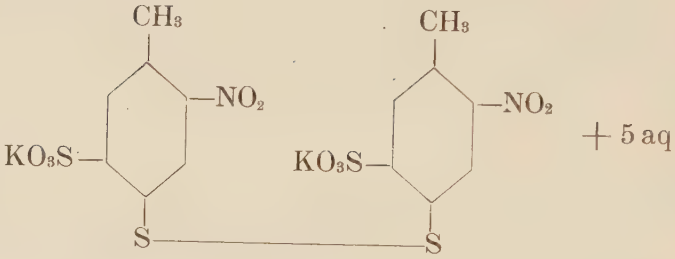


+ 1½ aq

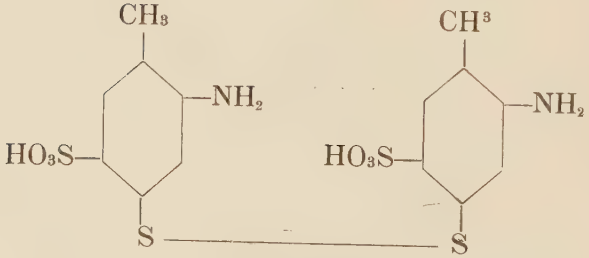
II


CH3
NO2
KO3S
SK
+ 2 aq

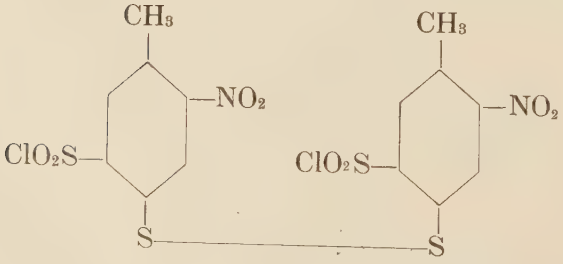
III


CH3
NO2
KO3S
S
CH3
NO2
KO3S
S
+ 5 aq

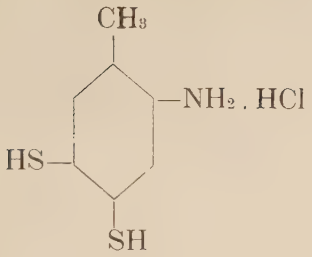
IV


CH3
NH2
HO3S
S
CH3
NH2
HO3S
S

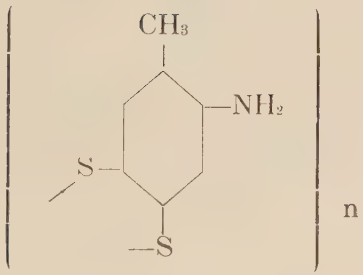
V


CH3
NO2
ClO2S
S
CH3
NO2
ClO2S
S

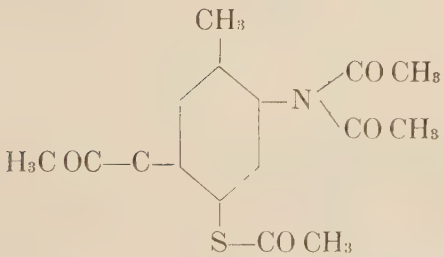
VI



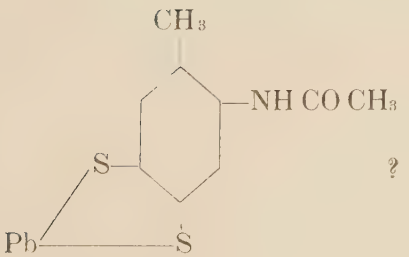
VII



VIII

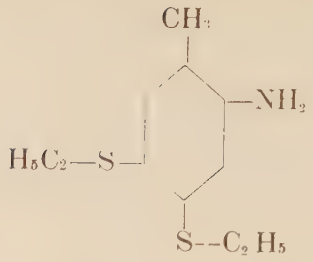


IX

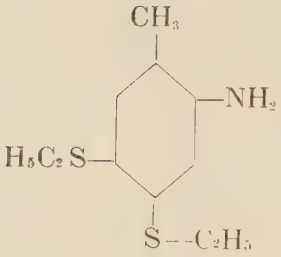


?

X

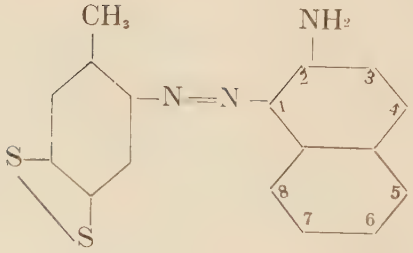


XI



+ ½ H_2SO_4

XII



VITA.

Ich, Max Marx Jalon, wurde am 10. Juli 1883 in Warschau geboren. Nachdem ich zum Teil Privatunterricht genossen, zum Teil Privatschulen besucht hatte, trat ich am 16. August 1898 in die Handelsabteilung der oberen Realschule zu Basel ein, erwarb mir daselbst am 1. April 1901 das Abgangszeugnis, auf Grund dessen ich am 20. April 1901 als ordentlicher Studierender an der philosophischen Fakultät der Universität Basel immatrikuliert wurde. Während der ersten zwei Semester bereitete ich mich hauptsächlich für die letzte Klasse der obern Realschule (Realabteilung) vor und absolvierte dieselbe am 1. Oktober 1902 mit dem Zeugnis der Reife. Seit damals widmete ich mich dem Studium der Chemie musste aber wegen Krankheit zwei und ein halb Semester unterbrechen. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren *R. Nietzki, Fr. Fichter, J. Piccard, E. Hagenbach-Bischoff, C. Schmidt, H. Veillon A. Riggenbach, H. Kreis, K. Joël, und A. Fischer.* Allen diesen verehrten Lehrern meinen verbindlichsten Dank.

Vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung I des chemischen Instituts der Universität Basel, im Bernoullianum, ausgeführt. Es drängt mich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* für die Anregung zu dieser Arbeit, und für die nützlichen Ratschläge, die er mir bei der Ausführung dieser Untersuchungen zuteil werden liess, sowie Herrn Prof. Dr. *R. Nietzki* für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.